

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00 / 2902



REC'D 23 MAY 2000 EPO-Munich  
 WIPO PCT 20. April 2000

**Bescheinigung**  
**09/926240**

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patent-  
 anmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen,  
 Verwendung bestimmter Cokatalysatoren und Verwendung  
 der Verfahrensprodukte"

am 1. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-  
 chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
 C 07 B, C 07 C und C 11 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 12. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

*Agustin*

Aktenzeichen: 199 15 069.9

M 20.04.00

Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen, Verwendung bestimmter Cokatalysatoren und Verwendung der Verfahrensprodukte

5

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen mit 1,3-konjugierten Dienen in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, die diesbezügliche Verwendung von Mineralsäuren und anorganischen Halogeniden als Cokatalysatoren und die Verwendung der Verfahrensprodukte bei der Herstellung oberflächenaktiver Materialien.

Langkettige Alkohole sind Grundbestandteil zahlreicher Tenside. Geeignete Alkohole lassen sich großtechnisch auf vielerlei Art gewinnen, beispielsweise über Oxosynthesen mit langkettigen Olefinen, Ziegler-Alkohol-Synthesen oder indem man sie aus natürlichen Quellen gewinnt. Kostengünstig ist insbesondere die Herstellung von Tensidalkoholen, die auf Butadien oder Derivaten davon als Bausteine basieren. Beispielsweise kann man verzweigte oder lineare Dodecanole durch geeignete Umsetzung von Dodecatrienylethern oder -estern gewinnen.

Eine Synthese geeigneter Polyenylverbindungen ist bekannt. So beschreibt die GB-A-1316725 die Rhodium-katalysierte Codimerisierung von 1-substituierten 2,7-Octadienen, wie 1-Acetoxy-2,7-octadien, 1-Methoxy-2,7-octadien und 1-Phenoxy-2,7-octadien, mit 1,3-konjugierten Dienen, wie 1,3-Butadien und Isopren, in Lösungsmitteln, wie Ethanol, Essigsäure, Aceton, Benzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, unter Verwendung verschiedener Rhodium-Verbindungen, wie Rhodiumtrichlorid, Rhodiumtribromid, Rhodiumtrinitrat, Dirhodiumtetraacetat, Tetrakis(ethylen)dichlordirhodium und Bis(cycloocta-1,5-dien)dichlordirhodium, und Zusatz verschiedener Polymerisationsinhibitoren, wie t-Butylcatechol, Phenothiazin, Tetrautoxytitan und Titanetetrachlorid, sowie phosphorhaltiger Verbindungen, wie Tri-n-butylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin und Triphenoxyphosphin.

Aufbauend auf diesen Katalysesystemen werden weiterentwickelte Verfahren beschrieben, die Vorschläge zur Erhöhung der Katalysatoraktivität machen.

NAE 788/98/AB; 2510; 01.04.99

M 20.04.00

Gemäß der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 77-38533 kann die katalytische Aktivität beispielsweise dadurch angehoben werden, dass man die Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff durchführt.

5

- Die GB-A-2107700 schlägt vor, dem Reaktionsgemisch Chromhalogenide zuzusetzen. Es wird die Rhodium-katalysierte Codimerisierung von 1-Acetoxy-2,7-octadien oder 1-Phenoxy-2,7-octadien mit 1,3-Butadien unter Zusatz von  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Neben Rhodiumtrichlorid wird Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium verwendet.

- Der Zusatz von Chromverbindungen und auch von organischen Halogeniden, wie Crotylchlorid oder Cinnamylchlorid, wird in der GB-A-2107701 für die Umsetzung von 1-Hydroxyalkoxy-2,7-octadienen oder Derivaten davon, wie 1-(2'-Hydroxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(2'-Acetoxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(2'-Methoxyethoxy)-2,7-octadien, 1-(3'-Hydroxypropoxy)-2,7-octadien oder 1-(4'-Hydroxybutoxy)-2,7-octadien mit 1,3-Butadien als vorteilhaft beschrieben.
- Eine analoge Aussage ist der GB-A-2108104 im Hinblick auf die Umsetzung von 1-Acyloxy-2,7-octadienen, wie 1-Acetoxy-2,7-octadien, 1-Propionyloxy-2,7-octadien oder 1-Pivaloxy-2,7-octadien, mit 1,3-Butadien zu entnehmen.

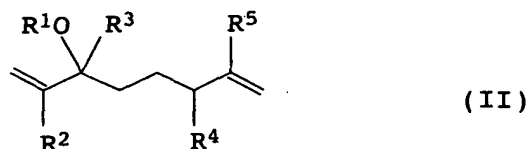
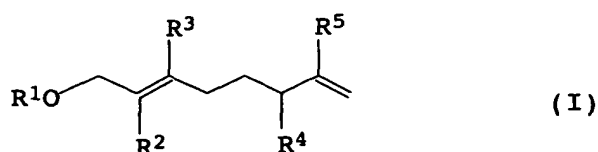
- Obige Angaben werden von Bochmann et al. in Journal of Molecular Catalysis, 22 (1984) 363-365 und in Journal of Molecular Catalysis, 26 (1984) 79-88 weitgehend bestätigt. Es wird berichtet, dass organische Chloride mit aktivierten C-Cl-Bindungen, insbesondere Allylchloride, und auch hydratisiertes Chrom(III)-chlorid die Umsetzung von 1-Acetoxy-2,7-octadien mit 1,3-Butadien beschleunigen. Phosphine, Amine, molekularer Stickstoff, Wasser, Ethanol und auch ionische Chloride, beispielsweise  $\text{NMe}_4^+\text{Cl}^-$ , sollen dagegen die Reaktion verlangsamen, weshalb der Effekt von hydratisiertem Chromtrichlorid nicht verstanden wird. Im Übrigen führt die Verwendung der Chromverbindung zu einem heterogenen System, in dem die Chromverbindung die feste Phase bildet und der Katalysator in der flüssigen Phase gelöst ist. Dies ist verfahrenstechnisch kritisch.

- Die in dieser Hinsicht vorteilhaften, weil in der Regel im Reaktionsmedium löslichen organischen Halogenide vermögen dagegen oftmals keine ausreichende Aktivitätssteigerung zu bewirken. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Alkapolyenylether umgesetzt werden sollen, also beispielsweise im Hinblick auf die wirtschaftlich bedeutsame Synthese von Dodecatrienylethern, wie Methoxydodecatrienylverbindungen.

11.20.04.00

Die Aufgabe, ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von substituierten Alkadienen mit 1,3-konjugierten Dienen in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen zur Verfügung zu stellen, löst die vorliegende Erfindung überraschenderweise durch den Einsatz von Mineralsäuren und anorganischen Halogeniden, die im Reaktionsgemisch gelöst werden können.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel II,



25

worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht, und

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,

mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,



45 worin

4

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und

R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht,

- 5 in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man wenigstens eine Mineralsäure und/oder wenigstens ein anorganisches Halogenid im Reaktionsgemisch löst.

Unter einer homogen katalysierten Umsetzung wird erfindungsgemäß  
10 verstanden, dass die katalysierenden Bestandteile, also Katalysatoren und Cokatalysatoren, keine heterogene Phase, d.h. unter Reaktionsbedingungen insbesondere keine feste Phase, ausbilden. Sie gehören in der Regel der Phase an, in der die Umsetzung der Reaktanden eines Reaktionsgemisches stattfindet. Das Reaktionsge-  
15 misch selbst kann ein- oder auch mehrphasig sein. Ist das Reaktionsgemisch mehrphasig, so können sich die katalysierenden Bestandteile und/oder die Reaktanden auch auf zwei, drei oder gegebenenfalls mehrere Phasen verteilen. Die Umsetzung kann in einem solchen Fall nur in einer Phase, in beiden Phasen oder gegebenen-  
20 falls auch in mehr als zwei Phasen stattfinden.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Reaktionsgemisch einphasig und diese Phase ist flüssig. Gemäß einer besonderen Ausführungsform ist das Reaktionsgemisch mehrpha-  
25 sig, und die Phasen sind flüssig und/oder gasförmig. Bei einem zweiphasigen Gemisch ist in der Regel eine Phase flüssig und die andere gasförmig. Bei einem dreiphasigen Gemisch sind in der Regel zwei Phasen flüssig und eine gasförmig, beispielsweise Flüssig/Flüssig-Gemische, wie Reaktionsgemische aus organischer Flüssigkeit und wässriger Flüssigkeit sowie einer gasförmigen Phase  
30 aus gasförmigen Reaktanden, beispielsweise unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Dienen der Formel (III) wie Butadien, und/oder Cokatalysatoren. Ein Teil der in der gasförmigen Phase vorhandenen Bestandteile ist in der Regel auch in der (oder den) flüssi-  
35 gen Phase(n) gelöst.

Zu erfindungsgemäß geeigneten Mineralsäuren gehören beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, HBF<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub> und HSbF<sub>6</sub>. Bevorzugt ist Chlorwasserstoff-  
40 säure. Mineralsäuren können im Reaktionsgemisch gelöst werden, indem man die Mineralsäuren als solche oder Mineralsäurelösungen mit den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches vermischt. Verwendet man Mineralsäurelösungen, so sind wässrige Lösungen, also insbesondere Salzsäure, bevorzugt.

M 20.04.00  
5

Zu geeigneten anorganischen Halogeniden gehören beispielsweise Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallchloride und -bromide sowie Chloride und Bromide von Elementen der Hauptgruppen III, IV, V und VI. Als vorteilhaft haben sich diejenigen Halogenide erwiesen, die hydrolyseempfindlich sind, die also mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Halogensäuren reagieren. So können in situ Halogensäuren gebildet werden. Chloride sind in der Regel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und vor allem  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{WCl}_6$ . Die anorganischen Halogenide sind in der Regel fest oder flüssig. Sind sie fest, so lösen sich geeignete Halogenide wie  $\text{WCl}_6$  in ausreichenden Mengen im Reaktionsgemisch. Die Halogenide können als solche oder in gelöster Form mit den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches zusammengebracht werden. Verwendet man Lösungen, so sind wässrige Lösungen bevorzugt.

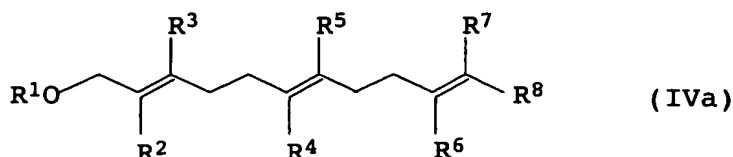
Geeignete Mengen an gelöster Mineralsäure und/oder gelöstem anorganischen Halogenid liegen im Bereich von 1 bis  $10^5$  mol, vorzugsweise von 5 bis  $10^3$  mol pro Grammatom Rhodium. In Bezug auf die Menge an umzusetzendem Alkadien verwendet man in der Regel einen Unterschuss an gelöster Mineralsäure und/oder gelöstem anorganischen Halogenid, vorzugsweise in Molverhältnissen von 0,5 bis  $10^{-3}$ . Demnach sollten die erfindungsgemäßen Kokatalysator im Reaktionsgemisch eine Löslichkeit von wenigstens etwa 10 mg/l aufweisen. Bevorzugt sind Löslichkeiten von wenigstens 50 mg/l und insbesondere von wenigstens 100 mg/l.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Umsetzung in Gegenwart weiterer Verbindungen durch, die im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Reaktionstyp, insbesondere auf Reaktionsrate und Selektivität, bekanntermaßen eine günstige Wirkung ausüben. Zu nennen ist in diesem Zusammenhang beispielsweise Wasserstoffgas, das in der Regel unter moderatem Druck, vorzugsweise mit 5 bis 20 bar, zugesetzt wird. Auch der Zusatz organischer Halogenide kann von Vorteil sein. In diesem Zusammenhang wird auf die in der GB-A-2107701 und der GB-A-2108104 beschriebenen organischen Halogenide verwiesen. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere Benzotrichlorid, Allylchlorid, Crotylchlorid, Benzylidenchlorid und Zimtsäurechlorid. Die Menge an gelöstem organischen Halogenid liegt in der Regel in dem Größenbereich, der erfindungsgemäß für die Mengen an gelöster Mineralsäure und/oder anorganischen Halogeniden gewählt wird.

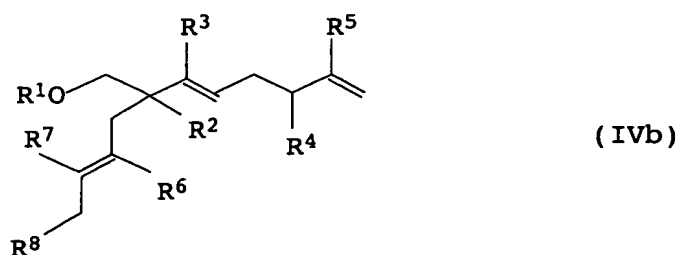
M 20.04.00

Die Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III führt in der Regel zu einem Gemisch aus linearen und verzweigten Alkapolyenylverbindungen, insbesondere den Verbindungen der Formeln IVa, IVb und IVc:

5

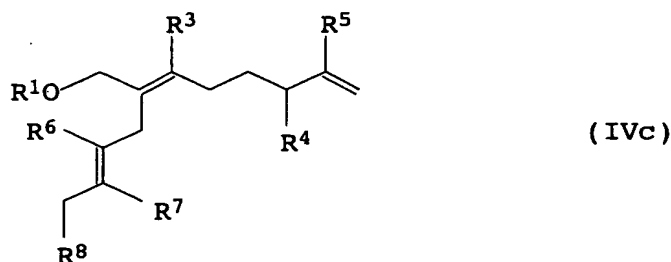


10



15

20



25

30

worin R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> die oben genannten Bedeutungen besitzen, wobei es im Laufe der erfindungsgemäß katalysierten Reaktion zu einer Isomerisierung der Doppelbindungen kommen kann.

35 Das Verhältnis von Verbindungen der Formel IVa zu Verbindungen der Formeln IVb und/oder IVc wird als n/iso-Verhältnis bezeichnet. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische weisen in der Regel ein n/iso-Verhältnis von 0,2 bis 2,5 auf.

40

Auch die Umsetzung von 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel II mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III führt in der Regel zu einem komplexen Gemisch aus linearen und verzweigten Alkapolyenylverbindungen.

45

M 20.04.00

Der Ausdruck C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht für lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl und n-Hexyl. Bevorzugt sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl.

Der Ausdruck C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-O-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

- 10 Der Ausdruck Alkanoyl steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C(O)-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

Der Ausdruck Alkanoyloxy steht für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C(O)O-, worin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

15

Der Ausdruck Halogen steht beispielsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

- 20 Der Ausdruck C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht für cyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

- 25 Der Ausdruck C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl steht für aromatische Reste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Phenyl, Naphthyl und Biphenyl. Bevorzugt ist Phenyl.

Der Ausdruck C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl steht für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C(O)-, worin C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann.

30

C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen-, worin C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl die zuvor genannten Bedeutungen haben kann und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen von den zuvor genannten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen abgeleitet ist und beispielsweise für Methylen, 1,1- und 1,2-Ethylen,

- 35 1,1-, 1,2-, 1,3- und 2,2-Propylen steht. Bevorzugt ist Benzyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Hydroxymethyl, 2-Hydroxyeth-1-yl, 3-Hydroxyprop-1-yl, 4-Hydroxybut-1-yl. Bevorzugt ist 2-Hydroxyeth-1-yl.

40

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Methoxymethyl, 2-Methoxyeth-1-yl, 3-Methoxyprop-1-yl, 4-Methoxybut-1-yl.

- 45 Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Acetoxymethyl, 2-Acetoxyeth-1-yl, 3-Acetoxyprop-1-yl, 4-Acetoxybut-1-yl.



M 30.04.00  
8.11.00

Beispiele für Halogen-substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind Trifluormethyl und Trichlormethyl.

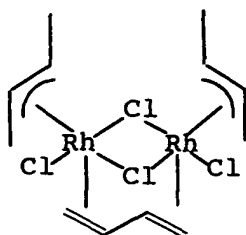
- 5 Der Ausdruck C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht für einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die von den zuvor definierten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten abgeleitet sind, beispielsweise Prop-2-en-1-yl und But-3-en-1-yl.
- 10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Alkadienylether umgesetzt, also beispielsweise diejenigen 1-substituierten Alka-2,7-diene der Formel I und/oder die 3-substituierten Alka-1,7-diene der Formel II, in denen R<sup>1</sup> für gegebenenfalls einfach, zweifach oder dreifach durch Hydroxy,
- 15 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy, insbesondere Acetoxy, und/oder Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, insbesondere Phenyl, oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl, insbesondere Benzyl, steht.
- 20 Gemäß einer ganz bevorzugten Ausführungsform setzt man 1-Alkoxyalka-2,7-diene, insbesondere 1-Methoxyalka-2,7-diene und/oder 3-Alkoxyalka-1,7-diene, insbesondere 3-Methoxyalka-1,7-diene, um.
- Alternativ kann man 1-Hydroxyalkoxyalka-2,7-diene, insbesondere
- 25 1-(2'-Hydroxyethoxy)alka-2,7-diene und/oder 3-Hydroxyalkoxyalka-1,7-diene, insbesondere 3-(2'-Hydroxyethoxy)alka-1,7-diene, umsetzen.
- Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform setzt man 1-sub-
- 30 stituierte Octa-2,7-diene und/oder 3-substituierte Octa-1,7-diene um, d. h., Verbindungen der Formel I bzw. II, worin R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> für Wasserstoff stehen.
- Gemäß einer besonderen, bevorzugten Ausführungsform setzt man
- 35 1-Methoxyocta-2,7-dien und/oder 3-Methoxyocta-1,7-dien um.
- Alternativ kann man 1-(2'-Hydroxyethoxy)octa-2,7-dien und/oder 3-(2'-Hydroxyethoxy)octa-1,7-dien umsetzen.
- 40 Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Edukte kann in an sich bekannter Weise erfolgen (A. Behr in "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol. 5, S. 3-73, 1984 sowie die darin zitierte Literatur). Im Prinzip werden 1,3-konjugierte Diene, beispielsweise diejenigen der Formel III, mit entsprechenden Carbonsäuren
- 45 oder Alkoholen umgesetzt. Verwendet man Carbonsäuren, so erhält man Alka-2,7-dien-1-olatester und/oder Alka-1,7-dien-3-olatester. Verwendet man Alkohole, so erhält man Alka-2,7-dien-1-olatether

M 30.04.00

wenigstens 95 % 1-substituierten Alka-2,7-dienen. Auch bei den 1,3-konjugierten Dienen kann es sich um Gemische mehrerer Verbindungen handeln, bevorzugt sind aber die im Wesentlichen reinen Verbindungen, wie sie beispielsweise zur Synthese angeboten werden, d. h. mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99 %.

Zu geeigneten Rhodium-Verbindungen gehören beispielsweise anorganische oder organische Rhodium-Salze sowie organische Rhodium-Komplexverbindungen. Bei den anorganischen Salzen handelt es sich in der Regel um Rhodium(III)-Salze mit gängigen Anionen, beispielsweise Chlorid, Bromid oder Nitrat. Bei den organischen Salzen handelt es sich in der Regel um Rhodium(III)-Salze mit gängigen Carboxylaten, beispielsweise Acetat, oder Acetylacetonaten. Bei den Komplexverbindungen handelt es sich insbesondere um  $\pi$ -Allyl-Komplexe, in denen das Rhodium ebenfalls in der formalen Oxidationsstufe III vorliegt, beispielsweise Tetrakis( $\pi$ -allyl)dichlordirhodium, Tetrakis(ethylen)dichlordirhodium und Bis(cycloocta-1,5-dien)dichlordirhodium. Insbesondere bevorzugt ist Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium der Formel

20



25

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in Gegenwart einer oder mehrerer Rhodium-Verbindungen durchgeführt werden. Vorzugsweise setzt man Rhodium-Verbindungen in Mengen ein, die im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$ , vorzugsweise  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  und insbesondere  $2 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-4}$  Grammatom Rhodium pro Mol Alkadien liegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel in einem geeigneten Reaktor, beispielsweise einem Autoklaven, bei Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 250 °C, vorzugsweise 60 °C bis 130 °C, durchgeführt. Im Hinblick auf die Katalysatorstabilität kann es von Vorteil sein, bei relativ niedrigen Temperaturen zu arbeiten, beispielsweise im Bereich von 60 °C. Die Reaktion kann auch unter Druck, beispielsweise in einem Bereich von 5 bis 20 bar, durchgeführt werden, nämlich insbesondere dann, wenn eine gasförmige Komponente, wie Wasserstoff, dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird.

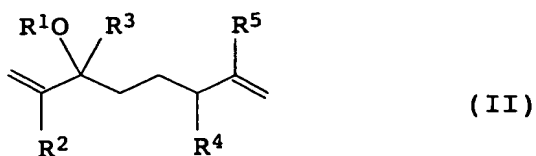
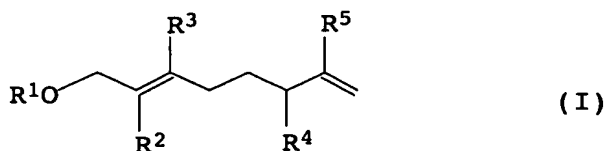
45

11.20.04.00

Weitere Ausführungsformen ergeben sich durch zweckmäßige Kombination vorstehend beschriebener besonderer und/oder bevorzugter Ausführungsformen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemisches aus Alkapolyenylverbindungen bei der Herstellung von oberflächenaktiven Materialien, wie Tensiden und Detergenzien. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte dienen insbesondere als
- 10 Zwischenprodukte bei der Herstellung langkettiger Fettalkohole mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen. Insbesondere eignen sich die Verfahrensprodukte zur Herstellung von verzweigten und/oder linearen Dodecanolen, beispielsweise Laurylalkohol. Als Zwischenprodukte können die Verfahrensprodukte in der Form eingesetzt
- 15 werden, wie sie durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, oder sie können zunächst aufgearbeitet werden, beispielsweise indem das n/iso-Verhältnis erhöht wird. Gegenenfalls vorhandenes Wasser und/oder niedrig siedende Nebenprodukte, wie Octatrien, können beispielsweise durch eine destillative Aufarbeitung
- 20 des Verfahrensproduktes abgetrennt werden. Der Katalysator kann gegebenenfalls mit dem verbleibenden Sumpf in die Reaktion zurückgeführt werden.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wenigstens einer Mineralsäure und/oder wenigstens eines anorganischen Halogenids als im Reaktionsgemisch gelöster Kokatalysator bei der in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen homogen katalysierten Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten Alka-1,7-dienen der Formel
- 30 II,

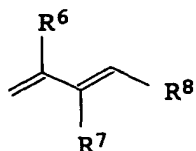


- worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy,
- 45 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl

11.20.04.00

steht, und  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen, mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,

5



(III)

10

worin  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen, und  $R^8$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl steht.

15

Unter Cokatalysator versteht man im vorliegenden Fall Verbindungen, welche die katalytische Aktivität von Rhodium-Katalysatoren bei der erfindungsgemäßen, homogen katalysierten Umsetzung in günstiger Weise beeinflussen, beispielsweise die Reaktionsrate und/oder die Selektivität erhöhen. Bevorzugte Ausführungsformen dieser erfindungsgemäßen Verwendung ergeben sich im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiele

30 In einem ausgeheizten Glasautoklav (Vergleichsbsp. und Bsp. 1, 2, 5: 50 ml; Bsp. 3, 4, 6-8: 250 ml) wurden Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium (Rh-Komplex), 1-Methoxy-2,7-octadien (MOOD) und gegebenenfalls Mineralsäure, anorganisches Halogenid und/oder organisches Halogenid (Bsp. 4: 0,50 g Benzotrichlorid) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Butadien einkondensiert. Der Ansatz wurde 2 Stunden auf 120 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt und gaschromatographisch (Säule: OV-1-DF-0,25 (50 m x 0,32 mm) mit FID analysiert. Als interner Standard wurde Dodecan verwendet, entweder als Zusatz im Reaktionsgemisch (Vergleichsbsp. und Bsp. 1, 2, 5: etwa 0,80 g) oder durch Zugabe bei der gaschromatographischen Analyse. Die eingesetzten Eduktmengen, der Umsatz an 1-Methoxyocta-2,7-dien, die Reaktionsrate, ausgedrückt als die in 1 Stunde umgesetzte Anzahl an 1-Methoxyocta-2,7-dien-Molekülen pro Rhodiumatom, und die Selektivität mit Bezug auf Methoxydodecatrienyl-Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

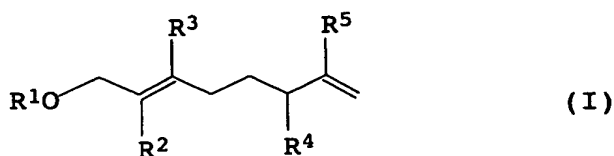
Beispiel	Rh-Komplex [mg]	MOOD [g]	Butadien [g]	Zusatz		Umsatz [%]	Reaktions- rate [mol/mol·h]	Selektivität [%]
				Art	[g]			
Vergleich	6,5	3,50	3,2	-	-	35,5	174	97,0
1	6,5	3,50	4,0	GeCl <sub>4</sub>	1,10	83,9	411	87,0
2	6,8	3,50	3,2	WCl <sub>6</sub>	0,20	56,1	263	93,0
3	6,5	35	40,6	GeCl <sub>4</sub>	1,05	52,1	2554	100,0
4	3,25	35	42,5	GeCl <sub>4</sub>	0,50	33,4	3227	99,7
5	6,6	3,50	3,2	HCl; aq. 10 %	0,05	91,6	442	62,0
6	6,6	35	28,7	HCl; aq. 32 %	0,58	62,9	3039	97,9
7	6,7	35	35,5	HCl; aq. 32 %	1,86	75,9	3610	96,6
8	3,25	35	32,5	HCl; aq. 32 %	0,93	43,5	4262	96,6

M 20.04.00

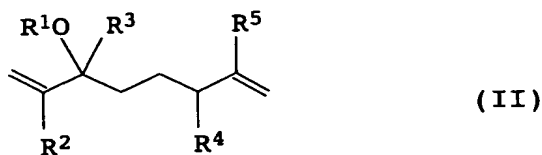
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkapolyenylverbindungen durch  
5 homogen katalysierte Umsetzung von 1-substituierten  
Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten  
Alka-1,7-dienen der Formel II,

10



15



20

worin

- 25 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach,  
zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Ary-  
loyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht, und  
30 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,

mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,

35



40

worin

- R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und  
45 R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht,

NAE 788/98/AB; 2510; 01.04.99

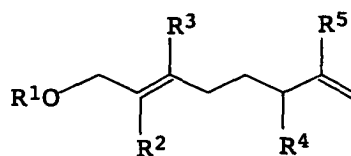
11 30 04 00  
2...

in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens eine Mineralsäure und/oder wenigstens ein anorganisches Halogenid im Reaktionsgemisch löst.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch zweiphasig ist, wobei eine Phase flüssig und die andere Phase gasförmig ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
10 Reaktionsgemisch dreiphasig ist, wobei zwei Phasen flüssig sind und eine Phase gasförmig ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlorwasserstoffsäure, vorzugsweise  
15 Salzsäure, verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Chloride, insbesondere  $\text{GeCl}_4$  und/oder  $\text{WCl}_6$ , verwendet.  
20
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man außerdem Wasserstoff zusetzt und/oder wenigstens ein organisches Halogenid im Reaktionsmedium löst.  
25
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, oder Phenyl steht.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  Wasserstoff sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Rhodium(III)-Salze, insbesondere  
35 Rhodiumtrichlorid, und/oder  $\pi$ -Allyl-Komplexverbindungen des Rhodiums, insbesondere Bis( $\pi$ -crotyl)tetrachlor(butadien)dirhodium, verwendet.
- 40 10. Verwendung wenigstens einer Mineralsäure und/oder wenigstens eines anorganischen Halogenids als im Reaktionsgemisch gelöster Cokatalysator bei der in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen homogen katalysierten Umsetzung von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-substituierten  
45 Alka-1,7-dienen der Formel II,

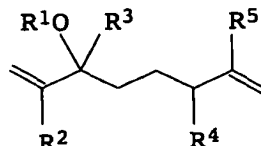
M 20.04.00

5



(I)

10

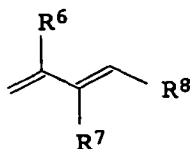


(II)

15

worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyloxy und/oder Halogen einfach, zweifach oder dreifach substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cy-cloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkyl steht, und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Was-serstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, mit 1,3-konjugierten Dienen der Formel III,

20



(III)

25

worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, und R<sup>8</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht.

30

11. Verwendung nach Anspruch 10 in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

35

12. Verwendung eines nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen Gemisches bei der Herstellung von Tensiden und De-tergenzien.

40 2510/iT

45



M 20.04.00

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
5 von Alkapolyenylverbindungen durch homogen katalysierte Umsetzung  
von 1-substituierten Alka-2,7-dienen der Formel I und/oder 3-sub-  
stituierten Alka-1,7-dienen der Formel II, insbesondere  
Octa-2,7-dienylethern, in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen, wo-  
bei man in dem Reaktionsgemisch wenigstens eine Mineralsäure und/  
10 oder wenigstens ein anorganisches Halogenid löst. In diesem Ver-  
fahren werden Mineralsäuren und/oder anorganische Halogenide als  
im Reaktionsgemisch gelöste Cokatalysatoren verwendet. Die Ver-  
fahrensprodukte finden als Zwischenprodukte Anwendung bei der  
Herstellung oberflächenaktiver Materialien.

15

20

25

30

35

40

45

